

19 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
11 DE 3929973 A1

21 Aktenzeichen: P 39 29 973.2
22 Anmeldetag: 8. 9. 89
43 Offenlegungstag: 14. 3. 91

51 Int. Cl. 5:

A61K 7/06

A 61 K 7/075

A 61 K 7/08

C 11 D 3/37

// (C08F 220/34,
220:04)(C08F 220/60,
220:04)

DE 3929973 A1

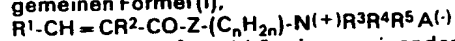
71 Anmelder:
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

72 Erfinder:
Müller, Reinhard, Dr., 4018 Langenfeld, DE; Wisotzki,
Klaus-Dieter, Dr., 4132 Kamp-Lintfort, DE; Giede,
Karl; Thul, Jutta, 4010 Hilden, DE; Höffkes, Horst,
Dr.; Seidel, Kurt, 4000 Düsseldorf, DE; Matzik, Iduna,
Dr., 4300 Essen, DE; Schrader, Dieter, 4000
Düsseldorf, DE; Klenk, Adolf, Dr., 4048
Grevenbroich, DE; Dahmen, Kurt, Dr., 4050
Mönchengladbach, DE; Klimmek, Helmut, Dr., 4150
Krefeld, DE

54 Haarpflegemittel

Wäßrige Zubereitungen zur Haarbehandlung, die zwitterionische Polymerisate enthalten, die sich im wesentlichen zusammensetzen aus

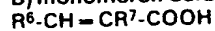
A) Monomeren mit quartären Ammoniumgruppen der allgemeinen Formel (I),



in der R¹ und R² unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Z eine NH-Gruppe oder ein Sauerstoffatom, n eine ganze Zahl von 2 bis 5 und A(-) das Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist

und

B) monomeren Carbonsäuren der allgemeinen Formel (II),



in denen R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methylgruppen sind, verfügen über haaravivierende und frisurstabilisierende Eigenschaften und entsprechen hinsichtlich der Naßkämmbarkeit der behandelten Haare in ihrem Leistungsniveau den kationischen Spülungen.

DE 3929973 A1

BEST AVAILABLE COPY

BUNDESDRUCKEREI 01. 91 108 011/282

11/70

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Zubereitungen zur Haarbehandlung, die zwitterionische Polymerisate enthalten. Haare weisen nach dem Waschen, Färben oder Dauerwellen häufig eine unbefriedigende Naß- und Trockenkämmbarkeit auf, und das Lockenhaltevermögen der trockenen Haare ist unzureichend. Um diesem Mißstand abzuhelpfen, müssen entweder den Haarbehandlungsmitteln entsprechende Komponenten hinzugefügt oder die Haare anschließend einer separaten Behandlung mit diesen Substanzen, die dann üblicherweise in Form einer Spülung formuliert werden, unterzogen werden.

Als solche haareigenschaftsverbessernde Wirkstoffe werden häufig polymere Verbindungen eingesetzt.

Kationische Polymere, wie beispielsweise die aus den amerikanischen Patenten US 38 16 616 und US 34 72 840 bekannten Cellulosederivate, können zwar die Naßkämmbarkeit deutlich verbessern, erzielen aber nur unbefriedigende haarfestigende und frisurstabilisierende Wirkungen.

Ebenfalls bekannt ist die Verwendung von zwitterionischen Polymeren, die anionische Gruppen, meist Carboxylgruppen, und quartäre Ammoniumgruppen im Molekül enthalten, in Haarbehandlungsmitteln. Beispielsweise beschreibt die DE-OS 21 50 557 die Verwendung von Polymerisaten zwitterionischer Monomere in Haarfestigungsmitteln. Auch aus DE-OS 28 17 369 war die Verwendung von Copolymerisaten aus Dimethylaminoethylmethacrylat, Acrylsäure und Methylmethacrylat in Haarfestigungsmitteln und Shampoos bekannt.

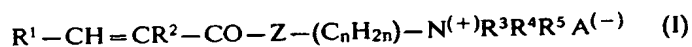
Diese für Haarbehandlungs- und Haarfestigungsmittel bekannten zwitterionischen Polymeren zeigen, insbesondere in Formulierungen mit anionischen Tensiden, den Nachteil, daß die haaravivierenden und haarfestigenden Eigenschaften im Verlaufe längerer Lagerzeit allmählich verlorengehen. Es wurde daher in der DE-OS 37 08 451 vorgeschlagen, zwitterionische Polymerisate, bestehend aus 30–70% Monomeren mit quartären Ammoniumgruppen, 10–30% monomeren olefinisch ungesättigten Carbonsäuren, 10–30% monomeren olefinisch ungesättigten Carbonsäureestern und 0–40% Monomeren mit tertiären Aminogruppen, zu verwenden. Diese Polymerisate sind gut verträglich mit anionischen und kationischen Tensiden und zeigen gute haaravivierende und frisurstabilisierende Eigenschaften.

Somit stehen zwar geeignete Polymerisate zur Verfügung, um die gewünschten Effekte auf dem Haar zu erzielen, doch sind diese aus mindestens 3 oder 4 Monomeren zusammengesetzt. Es besteht daher weiterhin ein Bedarf an Polymerisation, die bei vergleichbaren Eigenschaften weniger komplex aufgebaut, das heißt aus einer geringeren Anzahl an unterschiedlichen Monomeren herstellbar sind.

Überraschenderweise wurde nunmehr gefunden, daß bestimmte zwitterionische Polymerisate aus Monomeren mit quartären Ammoniumgruppen und monomeren Carbonsäuren naßkämmbarkeitsverbessernde, haaravivierende und frisurstabilisierende Eigenschaften aufweisen, die bisher nur bei Polymerisaten mit einer größeren Anzahl unterschiedlicher Monomere bekannt waren. Weiterhin ist es mit diesen Polymerisaten möglich, Haarbehandlungsmittel auf der Basis von Anion- und/oder Amphotensiden zu formulieren, die von ihrer Wirkung auf die Naßkämmbarkeit von Haaren in ihrem Leistungsniveau den bekannt guten kationischen Spülungen entsprechen.

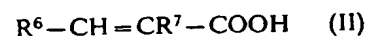
Gegenstand der Erfindung sind somit wäßrige, zwitterionische Polymerisate enthaltende Zubereitungen zur Haarbehandlung, dadurch gekennzeichnet, daß sich die zwitterionischen Polymerisate im wesentlichen zusammensetzen aus

A) Monomeren mit quartären Ammoniumgruppen der allgemeinen Formel (I)



in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Z eine NH-Gruppe oder ein Sauerstoffatom, n eine ganze Zahl von 2 bis 5 und $A^{(-)}$ das Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist und

B) monomeren Carbonsäuren der allgemeinen Formel (II)



in denen R^6 und R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methylgruppen sind.

Geeignete Ausgangsmomere sind z. B. Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid und Diethylaminoethylacrylamid, wenn Z eine NH-Gruppe bedeutet oder Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat und Diethylaminoethylacrylat, wenn Z ein Sauerstoffatom ist.

Die Herstellung der genannten Monomeren erfolgt nach bekannten Verfahren, wie sie z. B. in US-PS 38 78 247, DE-PS 28 19 735, DE-PS 28 36 520, DE-PS 34 02 599 oder CH-PS 4 64 891 beschrieben sind.

Die eine tertiäre Aminogruppe enthaltenden Monomeren werden dann in bekannter Weise quaterniert, wobei als Alkylierungsreagenzien Methylchlorid, Dimethylsulfat oder Diethylsulfat besonders geeignet sind. Die Quaternierungsreaktion kann in wäßriger Lösung oder im Lösungsmittel erfolgen. Geeignete Verfahren sind z. B. in DE-OS 33 30 326, DE-OS 25 37 378 oder DE-OS 32 44 274 beschrieben.

Vorteilhafterweise werden solche Monomeren der Formel (I) verwendet, die Derivate des Acrylamids oder Methacrylamids darstellen. Weiterhin bevorzugt sind solche Monomeren, die als Gegenionen Halogenid-, Methoxysulfat- oder Ethoxysulfat-Ionen enthalten. Ebenfalls bevorzugt sind solche Monomeren der Formel (I), bei denen R^3 , R^4 und R^5 Methylgruppen sind.

Das Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid ist ein ganz besonders bevorzugtes Monomer der Formel

(I). Als monomere Carbonsäuren der Formel (II) eignen sich Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und 2-Methyl-crotonsäure. Bevorzugt werden Acryl- oder Methacrylsäure, insbesondere Acrylsäure, eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen zwitterionischen Polymerisate werden aus Monomeren der Formeln (I) und (II) nach an sich bekannten Polymerisationsverfahren hergestellt. Die Polymerisation kann entweder in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung erfolgen. Als Alkohole werden Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Isopropanol, verwendet, die gleichzeitig als Polymerisationsregler dienen. Der Monomerlösung können aber auch andere Komponenten als Regler zugesetzt werden, z. B. Ameisensäure oder Mercaptane, wie Thioethanol und Thioglykolsäure. Die Initiierung der Polymerisation erfolgt mit Hilfe von radikalbildenden Substanzen. Hierzu können Redoxsysteme und/oder thermisch zerfallende Radikalbildner vom Typ der Azoverbindungen, wie z. B. Azoisobuttersäurenitril, Azo-bis-(cyanopentansäure) oder Azo-bis-(amidinopropan)dihydrochlorid verwendet werden. Als Redoxsysteme eignen sich z. B. Kombinationen aus Wasserstoffperoxid, Kalium- oder Ammoniumperoxodisulfat sowie tertiäres Butylhydroperoxid mit Natriumsulfit, Natriumdithionit oder Hydroxylaminhydrochlorid als Reduktionskomponente.

Die Polymerisation kann isotherm oder unter adiabatischen Bedingungen durchgeführt werden, wobei in Abhängigkeit von den Konzentrationsverhältnissen durch die freiwerdende Polymerisationswärme der Temperaturbereich für den Ablauf der Reaktion zwischen 20 und 200°C schwanken kann, und die Reaktion gegebenenfalls unter dem sich einstellenden Überdruck durchgeführt werden muß. Bevorzugterweise liegt die Reaktionstemperatur zwischen 20 und 100°C.

Der pH-Wert während der Copolymerisation kann in einem weiten Bereich schwanken. Vorteilhafterweise wird bei niedrigen pH-Werten polymerisiert; möglich sind jedoch auch pH-Werte oberhalb des Neutralpunktes. Nach der Polymerisation wird mit einer wäßrigen Base, z. B. Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak, auf einen pH-Wert zwischen 5 und 10, vorzugsweise 6 bis 8, eingestellt. Nähere Angaben zum Polymerisationsverfahren können den Beispielen entnommen werden.

Als besonders wirksam haben sich solche Polymerisate erwiesen, bei denen die Monomeren der Formel (I) gegenüber den Monomeren der Formel (II) im Überschuß vorlagen. Es ist daher erfindungsgemäß bevorzugt, solche Polymerisate zu verwenden, die aus Monomeren der Formel (I) und die Monomeren der Formel (II) in einem Molverhältnis von 60 : 40 bis 95 : 5, insbesondere von 75 : 25 bis 95 : 5, bestehen.

Die genannten zwitterionischen Polymerisate sind in den erfindungsgemäßen Zubereitungen vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, enthalten. Die naßkämmbarkeitsverbessernde Wirkung der Polymerisate ist bereits bei niedrigen Konzentrationen sehr groß; die haaravivierenden und haarfestigenden Wirkungen werden dagegen in den meisten Fällen erst bei Konzentrationen oberhalb von etwa 1 Gew.-% beobachtet. Es ist daher besonders bevorzugt, die Polymerisate in Mengen von etwa 1 bis 5 Gew.-% einzusetzen.

Die erfindungsgemäßen zwitterionischen Polymeren werden bevorzugt in wäßrigen Zubereitungen mit einem Gehalt an oberflächenaktiven Verbindungen verwendet. Als oberflächenaktive Verbindungen werden dabei anionische, zwitterionische, amphotere und/oder nichtionische Tenside bevorzugt.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphatgruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind die Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie die Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe, von

- linearen Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 10 ist,
- Acylsarcosiden mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauriden mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionaten mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylestern mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylestern mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- linearen Alkansulfonaten mit 12 bis 18 C-Atomen,
- linearen Alpha-Olefin-sulfonaten mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylestern von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfaten und Alkylpolyglykolethersulfaten der Formel $R-O(CH_2-CH_2O)_x-OSO_3H$, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-OS 37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykolether gemäß DE-OS 37 23 254,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2—15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate- und Alkylpolyglykolethersulfate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktive Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine $-\text{COO}(-)$ oder $-\text{SO}_3(-)$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycine, beispielsweise das Kokosalkyl-N,N-dimethylammonium-glycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat.

Unter amphoteren Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_8-C_{18} -Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine $-\text{CO}-\text{OH}$ - oder $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete amphotere Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylaminopropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarkosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe.

Nichtionische Tenside sind vor allem die Anlagerungsprodukte von 2 bis 20 Mol Ethylenoxid an bevorzugt lineare Alkohole mit 12 bis 18 C-Atomen, an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe, an Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen, an Fettsäurepartialglyceride, an Fettsäure-sorbitan-partialester, an Fettsäurealkanolamide und an Methylglucosid-Fettsäureester. Weitere geeignete nichtionogene Tenside sind Alkyl(oligo)-glucoside, Alkylaminoxid-Tenside und Fettsäurealkanolamide.

Auch kationische Tenside können in den erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten sein, wenn sie mit den anderen Komponenten, z. B. anionischen Tensiden, verträglich sind. Solche kationischen Tenside sind z. B. aus DE-OS 34 42 175 bekannt.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen oberflächenaktive Verbindungen in Mengen von 0,1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung.

Aufgrund ihrer guten haaravivierenden und haarfestigenden Eigenschaften sowie ihrer Verträglichkeit mit den üblichen, in Haarbehandlungsmitteln verwendeten Stoffen eignen sich die erfindungsgemäßen zwitterionischen Polymerisate als festigende und haaravivierende Komponente in allen gängigen wäßrigen Zubereitungen zur Reinigung und Pflege der Haare. Solche Zubereitungen können z. B. Haarshampoos, Haarnachspülmittel, Haarfestiger, Haar-Fönwellmittel sowie wäßrige Färbemittel, Dauerwellmittel oder Dauerwell-Fixiermittel sein.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Zubereitungen zur Reinigung und Pflege der Haare können daher neben den obligatorischen zwitterionischen Polymeren alle für den jeweiligen Anwendungszweck üblichen Hilfs- und Zusatzmittel enthalten.

Für Haarnachspülmittel sind dies z. B. kationische Tenside, insbesondere oberflächenaktive quartäre Ammoniumsalze, Fettalkohole mit 12 bis 22 C-Atomen, Fettsäurepartialglyceride, kosmetische Öl- und Fettkomponente und wasserlösliche Polymere mit verdickender Wirkung. Für Haarfestiger und Fönwellmittel sind dies z. B. ebenfalls kationische Tenside, kationische, nichtionogene oder anionische Polymere und niedere Alkohole. Haarfärbemittel enthalten direktziehende Farbstoffe oder Oxidationsfarbstoffvorprodukte, anionische oder nichtionogene Tenside, Ammoniak oder Alkanolamine sowie ggf. Antioxidantien. Dauerwellfixiermittel enthalten ein Oxidationsmittel, z. B. H_2O_2 , H_2O_2 -Anlagerungsverbindungen oder Kaliumbromat, sowie anionische oder nichtionogene Tenside.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen weisen bevorzugt einen pH-Wert von 4 bis 10, insbesondere von 5 bis 9, auf.

Die folgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern, ohne ihn hierauf zu beschränken.

Beispiele

1. Herstellung eines Polymerisats aus Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid und Acrylsäure im Molverhältnis 3 : 1 (Polymerisat P1)

In einem Reaktor mit Impellerrührer, Heizung, Kühlung, Rückflußkühlung sowie einer Temperaturmeßvorrichtung wurden

201,17 kg Wasser,
89,59 kg einer 60gew.-%igen wäßrigen Lösung von Acrylamidpropyltrimethylammoniumchlorid und
6,25 kg Acrylsäure

vorgelegt. Es stellte sich ein pH-Wert von 3,4 ein. Die Lösung wurde mit Stickstoff gespült und anschließend auf 60°C aufgeheizt. Dann wurden nacheinander die Lösungen aus

0,06 kg Azo-bis-(amidinopropan)dihydrochlorid in 1,00 kg Wasser,
0,024 kg Kaliumperoxodisulfat in 1,000 kg Wasser und
0,012 kg Natriumsulfat in 1,000 kg Wasser

dem Ansatz unter Rühren hinzugefügt. Hierbei fand nur eine leichte Erwärmung statt. Das Reaktionsgemisch wurde auf $80-85^\circ\text{C}$ aufgeheizt und während 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach dieser Zeit war die Polymerisation beendet. Die viskose Lösung wurde auf $30-40^\circ\text{C}$ abgekühlt und mit 5,000 kg 45%iger wäßriger Natronlauge neutral gestellt.

Die klare, farblose Polymerlösung zeigte folgende Kenndaten:

pH-Wert: 6,9
 Trockensubstanz: 20%
 Produktviskosität: 13 800 mPa · s
 Grenzviskosität: 220 ml/g
 (in 10% NaCl-Lösung)

5

2. Anwendungsbeginn

2.1. Haarspülung No. 1

10

Komponenten	Gew.-%
Fettalkohol(C ₁₂₋₁₄)poly(3EO)glykolether-sulfat, Na-Salz, 28%ige wäßrige Lösung	5,0
Kokosacyl(C _{12-C18})-aminopropyl-dimethylglycin, 30%ige wäßrige Lösung	1,0
Polymerisat P1 (20% Aktivsubstanz in Wasser)	2,5
Wasser, ad	100

20

Die Spülung liegt in Form einer trüben Lösung vor. Die Naßkämmbarkeit von mit dieser Spülung behandelten Haaren war sehr gut; eine Haarbelastung oder statische Aufladung der Haare wurde nicht beobachtet.

2.2. Haarspülung No. 2

25

Komponenten	Gew.-%
Fettalkohol(C ₁₂₋₁₄)poly(3EO)glykolether-sulfat, Na-Salz, 28%ige wäßrige Lösung	5,0
Dehyton ^(R) AB 30 ¹⁾	1,0
Polymerisat P1 (20% Aktivsubstanz in Wasser)	2,5
Wasser, ad	100

30

¹⁾ Fettamin-Derivat mit Betainstruktur, ca. 30% Aktivsubstanz in Wasser, CTFA-Bezeichnung: Coco-Betaine (HENKEL).

35

Die Spülung liegt in Form einer trüben Lösung vor. Die Naßkämmbarkeit von mit dieser Spülung behandelten Haaren war sehr gut.

2.3. Haarspülung No. 3

40

Komponenten	Gew.-%
Sulfobernsteinsäurehalbester auf Basis eines C ₁₂₋₁₄ -Alkylpoly(3EO)glykolethers, Dinatriumsalz (40% Aktivsubstanz in Wasser), CTFA-Bezeichnung: Disodiumlaurethsulfosuccinate	0,9
Texapon® K14 S spez. ²⁾	1,2
Dehyton® AB 30	1,0
Polymerisat P1 (20% Aktivsubstanz in Wasser)	2,5
Wasser, ad	100

45

²⁾ Natriumlaurylmyristylethersulfat, ca. 30% Aktivsubstanz in Wasser (HENKEL).

55

Die Naßkämmbarkeit von mit dieser Spülung behandelten Haaren war gut bis sehr gut.

60

65

2.4. Haarspülung No. 4

Komponenten	Gew.-%
Sulfobernsteinsäurehalbester auf Basis eines C ₁₂₋₁₄ -Alkylpoly(3EO)glykolesters, Dinatriumsalz (40% Aktivsubstanz in Wasser), CTFA-Bezeichnung: Disodiumlaurethsulfosuccinate	1,0
Dehyton® AB 30	7,5
Polymerisat P1 (20% Aktivsubstanz in Wasser)	2,5
Wasser, ad	100

Die Spülung liegt in Form einer fast klaren Lösung vor. Die Naßkämmbarkeit von mit dieser Spülung behandelten Haaren war sehr gut.

2.5. Haarspülung No. 5

Komponenten	Gew.-%
C ₁₆₋₁₈ -Fettalkohol	3,0
Kokosacyl(C _{12-C18})-aminopropyl-dimethylglycin, 30%ige wäßrige Lösung	8,0
Fettalkohol(C ₁₂₋₁₄)poly(3EO)glykolether-sulfat, Na-Salz, 28%ige wäßrige Lösung	5,0
Polymerisat P1 (20% Aktivsubstanz in Wasser)	2,5
Wasser, ad	100

Zur Herstellung dieser Haarspülung wurde die Mischung aus Tensiden und Polymerisat in die geschmolzene Fettphase gegeben und emulgiert. Die Naßkämmbarkeit von mit dieser Spülung behandelten Haaren war hervorragend.

2.6. Haarshampoo No. 1

Komponenten	Gew.-%
Fettalkohol(C ₁₂₋₁₄)poly(3EO)glykolether-sulfat, Na-Salz, 28%ige wäßrige Lösung	50,0
Kokosacyl(C _{12-C18})-aminopropyl-dimethylglycin, 30%ige wäßrige Lösung	10,0
Polymerisat P1 (20% Aktivsubstanz in Wasser)	5,0
Wasser, ad	100

Die Naßkämmbarkeit der mit dieser Zubereitung shampooierten Haare war hervorragend.

2.7. Haarshampoo No. 2

Komponenten	Gew.-%
Fettalkohol(C ₁₂₋₁₄)poly(3EO)glykolether-sulfat, Na-Salz, 28%ige wäßrige Lösung	45,0
Kokosacyl(C _{12-C18})-aminopropyl-dimethylglycin, 30%ige wäßrige Lösung	15,0
Akypo® RLM 100 NV ³⁾	5,0
Polymerisat P1 (20% Aktivsubstanz in Wasser)	5,0
Wasser, ad	100

³⁾ Wäßrige Lösung von C₁₂₋₁₄-Alkyl-O-(CH₂-CH₂-O)₁₀-CH₂-COONa,
22% Aktivsubstanz (CHEM-Y).

Bei Behandlung der Haare mit diesem Shampoo wurden diese nicht nur von Schmutz und Fett befreit, vielmehr erhielten die feuchten Haare eine ausgeprägte Avivage und die trockenen Haare Fülle und Volumen. Zur Quantifizierung des durch das Polymerisat erzielten Effektes wurde eine 15 cm lange Haarsträhne (2 g) auf ein Glasrohr mit einem Außendurchmesser von 1,7 cm gewickelt, fixiert und mit 0,2 g des Shampoos behandelt. Anschließend wurde die Haarsträhne mit Wasser gespült und getrocknet. Ein Maß für die Stabilität

der nach dem Herausziehen des Glasstabes erhaltenen Locke ist der Curl-Retention-Wert. Der Curl-Retention-Wert ist definiert als $[(l-l_x)/(l-l_0)] \cdot 100\%$, wobei l die Länge der Haarsträhne (15 cm), l_0 die Länge der Haarlocke unmittelbar nach dem Trocknen und l_x die Länge der Haarlocke nach 48 h Lagerung in einem Trockenschrank bei konstanten Bedingungen (30°C, 40% relative Luftfeuchtigkeit) ist. Die mit dem erfindungsgemäßen Shampoo behandelten Locken wiesen einen Curl-Retention-Wert von 94,7% auf, während Locken, die mit einem gleichartigen Shampoo behandelt wurden, dem das Polymerisat P1 nicht zugesetzt worden war, nur einen Curl-Retention-Wert von 87,1% zeigten.

2.8. Haarshampoo No. 3

Komponenten	Gew.-%
Texapon® K14 5 spez.	15,0
Sulfobernsteinsäurehalbester auf Basis eines C ₁₂₋₁₄ -Alkylpolyglykol(3EO)ethers, Dinatriumsalz (40% Aktivsubstanz in Wasser), CTFA-Bezeichnung: Disodiumlaurethsulfosuccinate	12,0
Ethoxylierte (9EO)-Palmkernölfettsäure	1,0
Alkylglucosid APG-600	4,0
Dehyton® CB ⁵⁾	9,7
Polymerisat P1 (20% Aktivsubstanz in Wasser)	5,0
Wasser, ad	100

⁴⁾ Wäßrige Lösung von RO(Z)_x mit Z = Glucose, x = 1,4 und R = n-Alkyl(C₁₂₋₁₄), (50% Aktivsubstanz) (HORIZON).

⁵⁾ Wäßrige Lösung eines Fettamin-Derivates mit Betainstruktur, CTFA-Bezeichnung: Coco-Betaine (ca. 31% Aktivsubstanz, ca. 6,5% NaCl) (HENKEL).

Das Shampoo ist klar und farblos. Bei Behandlung der Haare mit diesem Shampoo erhielten diese eine ausgezeichnete Avivage.

2.9. Haarshampoo No. 4

Komponenten	Gew.-%
Sulfobernsteinsäurehalbester auf Basis eines C ₁₂₋₁₄ -Alkylpolyglykol(3EO)ethers, Dinatriumsalz (40% Aktivsubstanz in Wasser), CTFA-Bezeichnung: Disodiumlaurethsulfosuccinate	12,0
Ethoxylierte (9EO)-Palmkernölfettsäure	1,0
Dehyton® CB	10,0
Eucarol® TA ⁶⁾	20,0
Polymerisat P1 (20% Aktivsubstanz in Wasser)	1,2
Wasser, ad	100

⁶⁾ Wäßrige Lösung von Natriumlaureth-7-tartrat, 25% Aktivsubstanz (ROL).

Dieses klare Shampoo zeichnete sich bei guter Reinigungsleistung insbesondere durch einen ausgezeichneten Konditionierungseffekt aus.

2.10. Haarshampoo No. 5

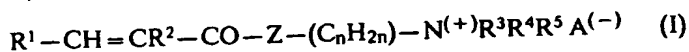
Komponenten	Gew.-%
Sulfobernsteinsäurehalbester auf Basis eines C ₁₂₋₁₄ -Alkylpolyglykol(3EO)ethers, Dinatriumsalz (40% Aktivsubstanz in Wasser), CTFA-Bezeichnung: Disodiumlaurethsulfosuccinate	15,00
Dehyton® CB	12,0
Alkylglucosid APG-600	4,0
Polymerisat P1 (20% Aktivsubstanz in Wasser)	1,2
Wasser, ad	100

Dieses klare Shampoo verlieh den shampooierten Haaren eine sehr gute Naßkämmbarkeit.

Patentansprüche

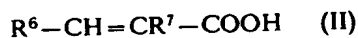
1. Wäßrige, zwitterionische Polymerisate enthaltende Zubereitungen zur Haarbehandlung, dadurch gekennzeichnet, daß sich die zwitterionischen Polymerisate im wesentlichen zusammensetzen aus

A) Monomeren mit quartären Ammoniumgruppen der allgemeinen Formel (I)



in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Z eine NH-Gruppe oder ein Sauerstoffatom, n eine ganze Zahl von 2 bis 5 und $A^{(-)}$ das Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist und

B) monomeren Carbonsäuren der allgemeinen Formel (II)



in denen R^6 und R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methylgruppe sind.

2. Zubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zwitterionischen Polymerisate aus Monomeren des Typs (A) und Monomeren des Typs (B) in einem Molverhältnis von 60 : 40 bis 95 : 5, insbesondere von 75 : 25 bis 95 : 5, bestehen.

3. Zubereitungen nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei den Monomeren des Typs (A) R^3 , R^4 und R^5 Methylgruppen sind, Z eine NH-Gruppe und $A^{(-)}$ ein Halogenid-, Methoxysulfat- oder Ethoxysulfat-Ion ist.

4. Zubereitungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomere des Typs (A) Acrylamidopropyltrimethyl-ammoniumchlorid ist.

5. Zubereitungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomere des Typs (B) Acrylsäure ist.

6. Zubereitungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie die zwitterionischen Polymerisate in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, enthalten.

7. Zubereitungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine oberflächenaktive Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe der anionischen, zwitterionischen, amphoteren und nichtionischen Tenside, enthalten.

8. Zubereitungen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie die oberflächenaktiven Verbindungen in Mengen von 0,1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, enthalten.

9. Zubereitungen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen pH-Wert von 4 bis 10, insbesondere von 5 bis 9, aufweisen.

10. Zubereitungen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Haarshampoo oder Haarspülung formuliert sind.

11. Verwendung von Zubereitungen nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Haarbehandlung.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.